

METHOD FOR PRODUCING ORGANIC THIN FILM ELEMENT

Publication number: JP2002332567

Publication date: 2002-11-22

Inventor: KIDO JUNJI; YOKOI HIROSHI; KADOKURA SADAO

Applicant: KIDO JUNJI; INTERNAT MFG & ENGINEERING SER; FTS CORP KK

Classification:

- international: H05B33/10; C23C14/12; C23C14/35; H01L51/50; H01L51/30; H01L51/40; H01L51/52; H05B33/10; C23C14/12; C23C14/35; H01L51/50; H01L51/05; (IPC1-7): C23C14/12; C23C14/35; H05B33/10; H05B33/14

- european: C23C14/35D

Application number: JP20010142672 20010514

Priority number(s): JP20010142672 20010514

Also published as:

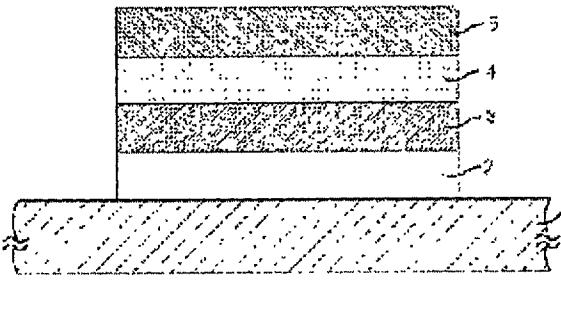
- EP1261042 (A1)
- US6794278 (B2)
- US2002173068 (A1)
- EP1261042 (B1)
- DE60201147T (T2)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002332567

PROBLEM TO BE SOLVED: To deposit an electrode film without roughening the surface of an organic film such as an organic EL(electroluminescence) film.

SOLUTION: On the deposition of a negative electrode 5 on a light emission layer 4 as an organic EL film, a facing target sputtering system in which the front direction of each circumference of a pair of targets oppositely arranged at a prescribed interval is provided with a reflection electrode reflecting electrons, and further, in the vicinity of the peripheral part of each target, the parallel magnetic field having a part parallel to the face thereof is formed by a magnetic field generation means is used.



1 補助基板
 2 反電子反射器
 3 正孔輸送層
 4 発光層
 5 陰極板

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-332567

(P2002-332567A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002.11.22)

(51) Int.Cl.⁷
C 23 C 14/12
14/35
H 05 B 33/10
33/14

識別記号

F I
C 23 C 14/12
14/35
H 05 B 33/10
33/14

テマコト^{*} (参考)
3 K 007
E 4 K 029
A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2001-142672(P2001-142672)

(22) 出願日

平成13年5月14日 (2001.5.14)

(71) 出願人 597011728

城戸 淳二
山形県米沢市中央2丁目6番6号 サンロード米沢中央408

(71) 出願人 593191350

株式会社アイムス
神奈川県藤沢市桐原町3番地

(71) 出願人 500557370

株式会社エフ・ティ・エスコーポレーション
東京都八王子市宇津木町940番地の165

(74) 代理人 100096253

弁理士 尾身 祐助

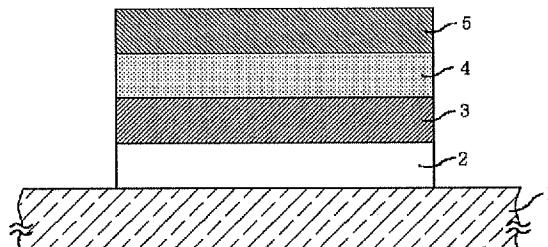
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機EL膜等の有機膜の表面を荒らすことなく電極膜を形成できるようにする。

【解決手段】 有機EL膜である発光層4上に陰電極5をスパッタ法にて形成する際に、所定距離隔てて対向配置した一対のターゲットの各々の周辺の前方に電子を反射する反射電極を設けると共に、磁界発生手段により各ターゲットの周縁部の近傍にその面に平行な部分を有する平行磁界を形成した対向ターゲット式スパッタ装置を用いる。



1 透明基板

2 陽電極

3 正孔輸送層

4 発光層

5 陰電極

(図5)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機化合物からなる機能性有機層上に薄膜層を積層した積層構成を有する有機薄膜素子の製造方法において、該薄膜層を、所定距離隔てて対向配置した一対のターゲットの各々の周辺の前方に電子を反射する反射電極を設けると共に、磁界発生手段により各ターゲットの周縁部の近傍にその面に平行な部分を有する平行磁界を形成した対向ターゲット式スパッタ装置により形成することを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 2】 該対向ターゲット式スパッタ装置が、一側面が開口で、一対の対向した側面のターゲットを対向ターゲットとすると共に残りの3側面を閉鎖した立方体若しくは直方体の箱型スパッタ部を備え、その開口に面して配置した部材上に膜形成する箱形対向ターゲット式スパッタ装置である請求項 1 記載の有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 3】 該対向ターゲット式スパッタ装置のスパッタ電源が、直流に高周波を重畠した電力を供給する交流電源である請求項 1 又は 2 記載の有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 4】 薄膜層が無機物からなる無機層である請求項 1 ~ 3 記載のいずれかの有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 5】 無機層が導電材からなる電極である請求項 4 記載の有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 6】 無機層が無機酸化物や無機窒化物等の絶縁性保護層である請求項 4 記載の有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 7】 有機薄膜素子が有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項 1 ~ 6 記載のいずれかの有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 8】 機能性有機層が電子輸送性有機層である請求項 7 記載の有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 9】 無機層が金属膜からなる電極である請求項 7 又は 8 記載の有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 10】 無機層が透明導電膜からなる電極である請求項 7 又は 8 記載の有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 11】 有機エレクトロルミネッセンス素子が発光層の上に電子供与性ドーパントとして機能する金属でドーピングした有機化合物からなる金属ドーピング有機層、透明導電膜からなる電極を積層した積層構成を備えた透明素子であり、無機層が該電極である請求項 7 記載の有機薄膜素子の製造方法。

【請求項 12】 透明導電膜がインジウム・錫酸化物膜である請求項 11 記載の有機薄膜素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機化合物からなる機能性有機層上に薄膜層を積層した積層構成を備えた有機薄膜素子の製造方法に関し、詳細には対向ターゲット式スパッタ装置により機能性有機層上へ薄膜層を形成

する有機薄膜素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、有機薄膜素子の一つである有機エレクトロルミネッセンス素子（以下「有機EL素子」と略称する。）は自発光薄膜ディスプレイとして注目され、その実用化に向けて盛んに研究されている。この代表的な構成として、錫ドープ酸化インジウム（ITO）などの透明電極をガラスやプラスチック等の透明基板に形成して陽電極とし、真空蒸着によりその上にトリフェルニシアミン（TPD）などのホール輸送性有機化合物からなる有機層を成膜し、さらにアルミニノリノール（Alq₃）などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属等からなる陰電極を形成した素子が知られている。この有機EL素子は10V前後の低い電圧で、100から10000カンデラ/m²と極めて高い輝度が得られる事で注目されている。そして、このような有機EL素子の素子特性の向上については、多方面から研究されている。中でも、発光層等の有機層の上に形成する陰電極の製造方法は、素子特性向上更には生産性、安定生産等の実用面でのキーテクノロジーの一つとして、研究されており、既に種々の提案がある。例えば、特開平8-250284号公報にはターゲットに対向配置した基板上に膜形成するスパッタ法により陰電極を作製する方法が提案されている。そして、この公報には、以下のように記載されている。一般的に使用されている真空蒸着法により作製された陰電極は、電極材料の金属の酸化物が有機層界面や電極内部に生じ、電子注入特性が変化し、所望の素子特性が得られない問題、また有機層界面での密着性が悪く、電圧印加時に時間と共に発光効率が低下したり、電極の剥離、散逸などが起こり、安定な素子の作製が困難という問題があった。これに対して、このスパッタ方法により成膜された陰電極薄膜は、真空蒸着による膜と較べて有機層界面との密着性が改善し、また、プレスパッタを行なう上で、真空中で表面酸化物層を除去したり、逆スパッタにより有機層界面に吸着した水分や酸素を除去できるので、クリーンな電極を有機膜に形成できるため、安定な有機EL素子ができると記載されている。

【0003】 また、特開平10-255987号公報には、対向配置した一対のターゲット間の空間の側方に配した基板上に膜形成する対向ターゲット式スパッタ法により電極を形成する以下の有機EL素子の製造方法が提案されている。すなわち、所定の空間を隔てて平行に對向する一対のターゲットを用い、これらのターゲット面に対してほぼ垂直方向に磁界を発生する磁界発生手段とターゲットの対向する面以外の部分を覆うように配置したシールドとを有し、前記ターゲット間の空間と対向する位置に基板を配置し、ターゲットとシールド間に電力を印加し、生じたプラズマをターゲット面間に拘束しつつ、基板上に膜形成する対向ターゲット式スパッタ装置を用い

て有機EL素子の有機膜表面に陰電極を形成する方法である。そして、この公報には、以下のように記載されている。前述の基板とターゲットを対向させるマグネットロン式スパッタに代表される従来のスパッタ法では、ターゲット表面から生じる2次電子や高い運動エネルギーを持つスパッタ粒子、具体的には電離された電子やイオン化されたスパッタ粒子が多数有機層に衝突して有機層等を物理的に破壊する。このため、有機EL素子の静電破壊電圧が低下して陰電極と陽電極の間に電圧を印加するとリードを起こしたり、あるいは温度上昇により素子構成が破壊されて素子として機能しなくなったり、さらには、駆動電圧の上昇や輝度の低下を招き、EL特性が劣化する等の問題が懸念される。これに対して、この対向ターゲット式スパッタ装置ではプラズマ生成領域と成膜領域を完全に別にしてプラズマフリーライクな状態で成膜が行われるので、基板は殆どプラズマに曝されないととなり、有機層やその上に堆積した膜が高エネルギー粒子によりダメージを受けることなく成膜が行われる。その結果前述の従来のスパッタ法における問題が解消し、初期の発光輝度が高くて輝度の半減期も長く、又、初期のダークスポットは極めて少なく、駆動後のダークスポットの発生、成長も少ないといった効果が得られると記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らの検討では、特開平10-255987号公報に開示された方法で陰電極を形成した有機EL素子では、陰電極を従来の真空蒸着により形成した場合の初期発光特性と比較して同一輝度の発光を得るために高い電圧が必要となる問題があることが判明した。また、実用化の面からは、有機EL素子の持つ更に優れた発光特性を実現すると共に安定して大量生産できる製造方法が待望されている。さらに、上述の高電圧化の問題は、後述のように電子輸送性、発光性等の機能性を有する機能性有機層の機能が電極形成時に損傷されることによるもので、機能性有機層上に電極等の薄膜層を積層した積層構成を有する有機薄膜素子に共通の問題であり、有機EL素子の他有機FET素子、有機太陽電池等の有機薄膜素子の実用化上の共通の問題でもある。本発明はかかる現状に鑑みなされたもので、機能性有機層に実用上支障となる損傷を与えることなく、機能性有機膜上に薄膜層を積層できる有機薄膜素子の製造方法を課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、以下の本発明により達成される。すなわち、本発明は、有機化合物からなる機能性有機層上に薄膜層を積層した積層構成を有する有機薄膜素子の製造方法において、該薄膜層を、所定距離隔てて対向配置した一対のターゲットの各々の周辺の前方に電子を反射する反射電極を設けると共に、磁界発生手段により各ターゲットの周縁部の近傍に

その面に平行な部分を有する平行磁界を形成した対向ターゲット式スパッタ装置により形成することを特徴とする有機薄膜素子の製造方法である。上述の本発明は、以下のようにしてなされたものである。すなわち、特開平10-255987号公報に記載の方法での上述の高電圧化の問題は、以下の点から有機膜表面と陰電極との界面に絶縁性の特性劣化層が発生したためと考えられた。すなわち、電極の下層となる有機層の有機物を構成する原子間結合のエネルギーは、C-C（炭素-炭素間）で348kJ/mol、C-H（炭素-水素間）で412kJ/molであり(1eVは96.5kJ/molに相当)、この様にほとんどの場合数eV前後の大きさである。これに対して、従来の対向ターゲット式スパッタ法では膜形成時のガス圧、放電電圧が高く、膜形成時に反跳アルゴンや電子が上記結合エネルギーの数倍のエネルギーを保持したまま有機層表面に到達し、これによりその表層の有機化合物が破壊され、電極との界面に絶縁性の膜が形成されたと考えられた。

【0006】そこで、対向ターゲット式スパッタ装置を用いて鋭意検討の結果、上述の構成の対向ターゲット式スパッタ装置により以下のように目的が達成できることを見出し、本発明に想到したものである。すなわち、上述の従来の垂直磁界に加えて電子反射と平行磁界でプラズマを拘束する対向ターゲット式スパッタ装置では従来の垂直磁界のみの対向ターゲット式スパッタ装置と比べてプラズマの対向空間内への閉じ込めに優れ、低いガス圧、低い放電電圧で膜形成できることが判り、ガス圧、放電電圧を低くして陰電極を形成したところ、後述の実施例に示すように、従来の真空蒸着法による陰電極と比較して印加電圧と輝度との初期発光特性には遜色なく、かつ最高輝度は真空蒸着法で形成した場合の3から5倍と飛躍的に改善し、目的が達成されたことが判った。更に、本発明では従来の真空蒸着法による陰電極では膜の損傷により印加できなかった大きな電流が膜厚方向に印加でき、これにより高輝度を実現しており、このことは本発明では膜厚方向及び平面方向における薄膜組織には欠陥の無い連続層が形成されていることを示している。

【0007】そして、本発明でこのような優れた発光特性、薄膜が得られた理由は定かではないが、以下のように考えられる。すなわち、本発明の対向ターゲット式スパッタ装置では従来の対向ターゲット式スパッタ装置ではできなかった低いガス圧、放電電圧で膜形成できるので、膜を形成するスパッタ粒子の運動エネルギーは堆積表面で格子欠陥の生じない程度の拡散ができるレベルに調整できるとともに、有機層の有機化合物の結合を破壊するようなエネルギーレベルのスパッタガス粒子や電子の基板即ち有機層への飛来数も実用上支障のない範囲に調整でき、有機層表層部の損傷が回避され、耐久性も良い連続膜が形成されたと考えられる。これより、ガス圧、放電電圧は、下層の有機層の有機化合物を損傷しない範囲で出来る限り素子特性の良好な電極を形成できる

範囲が好ましく、これは有機化合物の種類、電極の材料等の影響もあり、実験により決めることが好ましい。なお、具体的には、後述の有機EL素子の実施例等からガス圧は0.3Pa以下、放電電圧は絶対値で300V以下の範囲が好ましく用いられる。更に、本発明に用いる対向ターゲット式スパッタ装置において、先に本発明者の1人が特願2000-369654号明細書で提案した直流電力に高周波電力を重畠した交直電力によりスパッタする構成が放電電圧を従来に比べて広範囲特に低い電圧範囲で広範囲に調整でき、機能性有機層を実質的に損傷しない範囲で広範囲の材料等に適した放電電圧を選定できる点で好ましい。

【0008】なお、特開平10-255987号公報に記載される従来の対向ターゲット式スパッタでは高周波電力を直流電力に重畠した交直電力の場合は、放電電圧を低く出来ないばかりか、プラズマが対向ターゲット間に拘束されず、基板側に広がり、結果的に有機層にダメージを与えてしまうことがあることを確認している。以下、本発明の詳細を有機EL素子に適用した実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる有機EL素子に限定されるものではなく、機能性有機層上に薄膜層を積層した積層構成を有する有機薄膜素子に広く適用できることは、上述の本発明の趣旨から明かである。ここで、機能性有機層とは、所定の機能、具体的には電子輸送性、ホール輸送性、発光性、導電性、磁性、絶縁性等の電磁気的機能等を備えた有機化合物を含み、これらの所定の機能を奏ずる機能性層のことである。また、本発明が適用できるこの機能性有機層の上に積層される薄膜層は特に限定されないが、膜質面からスパッタ成膜が必要な金属、導電性酸化物等からなる電極層、金属酸化物、金属窒化物等からなる絶縁性保護層等の無機層、中でも機能性有機層との接合が問題となる電極層に好ましく適用できる。

【0009】上述の有機薄膜素子の具体例としては、有機EL素子の他、以下の有機太陽電池素子、有機整流素子、有機FET（有機電界効果トランジスタ）等が挙げられる。以下、簡単にこれらの構造を説明する。有機太陽電池素子：可視光線を吸収して電子と正孔とを生じる色素分子を含む電荷発生層と電子輸送層との二層構造からなる有機薄膜、または正孔輸送層と電子輸送層との間に前記電荷発生層を有する三層構造もしくはそれ以上の多層構造からなる有機薄膜を、少なくとも片方は透明電極である二つの電極で挟んだ構造を有する。いずれの構造の素子でも、発生した電子および正孔が再結合するのを防止して電荷分離を効率よく行わせ、光電変換効率を増大させる働きを有する。有機整流素子：正孔輸送層（P型半導体）と電子輸送層（N型半導体）の二層構造からなる有機薄膜を二つの電極で挟んだ構造を有する。この素子では、無機半導体のPN接合と同様に、電子および正孔のみが輸送されることから整流作用が生じる。なお、無機半導体と同様に、正孔輸送層にアクセプタ性分

子を、電子輸送層にドナー性分子を少量ドーピングすることにより、電流密度を増大させることができる。有機FET：ゲート絶縁型トランジスタの半導体部分にポリチオフェン誘導体等の有機半導体を用いたもので、ソース・ドレイン電極を該有機半導体材料上に形成する必要性が生ずる。有機半導体がP型の場合ゲート電極に負の電圧を印加すると正孔が絶縁体／半導体間に蓄積され、界面近傍の電導度が上昇する。この様にして蓄積された正孔を利用して、ソース電極に対して負の電圧をドレイン電極に印加して正孔をソース電極から半導体に注入させて電流を流す。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で対向ターゲット式スパッタ装置とは、特公昭63-20303号、特公昭63-20304号、特公昭62-14633号等の公報で既に公知で、以下の基本構成を備えるものである。すなわち、図1に示すように、槽壁11を有する真空槽10内に所定距離の空間120を隔てて対向するように配置された一対のターゲット110a、110bと、該対向空間120の外縁部の側面を磁束が均一に囲繞するようにターゲット面に垂直方向の垂直磁界を発生させるターゲット110a、110bのそれぞれの背面に設けた磁界発生手段130a、130bと、対向空間120の側方に設けた基板ホルダー21により基板20を該対向空間120に對面するように配置した構成を基本構成としている。ここで、図の140a、140bは、ターゲット部100a、100bのターゲット110a、110bの前面以外の部分がスパッタされないように保護するためのシールドである。そして、図示省略した排気系により排気口30を通して真空槽10内を排気した後、図示省略したガス導入手段により導入口40からアルゴン等のスパッタガスを導入し、図示の如く直流電源からなるスパッタ電源50によりシールド140a、140b從って真空槽10をアノード（陽極）（接地）に、ターゲット110a、110bをカソード（陰極）にしてスパッタ電力を供給して、対向空間120に前記垂直磁界の拘束によりスパッタプラズマを形成し、ターゲット110a、110bをスパッタして、基板20上にターゲット110a、110bの組成に対応した組成の薄膜を形成するものである。

【0011】この装置では、前述の構成により対向方向具体的にはターゲット110a、110bの面と垂直方向に垂直磁界が形成されているので、ターゲット110a、110b間の対向空間120内に高エネルギーの電子が閉じ込められてスパッタプラズマが生成し、ここでのスパッタガスのイオン化が促進されてスパッタ速度が高くなり高速の膜形成ができる。その上、基板20は、従来の代表的なスパッタ方法である基板とターゲットを対向配置した2極のスパッタ方法と異なり、ターゲット110a、110bの側方に配置されているので、基板20へのイオンや電子の衝突が非常に少くなり、かつターゲット110a、110bからの熱輻射も小さく基板温度の上昇も小さくなる。よって低温の膜形成ができる。これに対して本発明に用いる対向タ

ゲット式スパッタ装置は、特公平4-11624号、特公平5-75827号、特開平10-8246号、特開平10-4633号、特開平10-330936号等の公報で公知の上述の基本構成に下記する電子反射手段と平行磁界を設けたものであり、以下、実施例に用いた箱型ターゲットの装置に基づいてその詳細を説明する。

【0012】図2は、これらの装置の対向ターゲットを構成するターゲット部の側断面図である。図3は、箱形スパッタ部の斜視図で、図4はこの箱形スパッタ部の対向ターゲット部以外の側面に用いたターゲット部の側断面図である。これらのターゲット部、箱形スパッタ部は、特開平10-330936号公報で開示のものと同じ構成である。なお、この公報では本発明の電子反射手段を、その電子を反射して対向空間に戻して対向空間に捕捉する作用の内の捕捉作用に着目し電子捕捉板と呼んでいる。以下、図に基づいて、その構成を順次説明する。対向ターゲットのターゲット部100a、100bは図2に示されるように構成されている。なお、ターゲット部100a、100bは、磁界発生手段のN、S磁極の配置が図1に示されるように逆になる点を除いて同じ構成であり、以下図2に示すターゲット部100aに基づいて説明する。ターゲット110aは、支持体である冷却ブロック150aの前面にその周辺部で一定間隔のボルト111aにより交換可能に取付けられている。ターゲット110aの形状は、円形、矩形が一般であり、この取り付け部をそれに応じた形状に形成する。この冷却ブロック150aの前面は凹部が形成され、隔壁152aで区画して冷却溝151aとし、ターゲット110aを取付けると図示のようにその背面を直接冷却する冷却ジャケットが形成されるようになっている。従って、非常に冷却効率の良い冷却ができ、高速成膜に対応できる。そして、冷却ブロック150a換言すればターゲット部100aは、その取付部160aにおいて電気絶縁材からなるパッキン155aを介して槽壁11或いは後述の支持枠体61に一定間隔のボルト112aにより取り外し可能に取付けられている。

【0013】冷却ブロック150aには、磁界発生手段の永久磁石130aを収納する収納部131aが、ターゲット110aの周囲に沿ってその外側を囲むように設けられ、その槽内側にターゲット110a前面より実効的に所定長dだけ突き出すように板状の電子を反射する電子反射手段170aが設けられている。ターゲット110aが磁性材の場合は、電子反射手段170aを磁性材料とすることにより電子反射手段170aが磁界発生手段の磁極端として作用し、電子反射手段170aからターゲット110aの外縁部を経由して磁界発生手段のもう一方の磁極に戻るターゲット110a面に平行な部分を有する平行磁界がターゲット110aの外縁周囲表面に形成される。また、ターゲット110aが非磁性材の場合には電子反射手段170aが非磁性材料でも該外縁表面部には閉じた平行磁界が形成される。図示の通り、収納部131aは槽外から磁界発生手段の永久磁石130aを出し入れで

きるように槽外に開口した所定深さの穴を所定ピッチで冷却ブロック150aに設けた構造となっており、磁界発生手段はこの収納部131aの穴部の各々に棒状の永久磁石130aを図示の磁極配置で挿入して留め具132aで固定し、複数個の永久磁石130aを一定ピッチでターゲット110aの周囲に並設した構成となっている。

【0014】この収納部131aと取付部160aを備えた一体構造の冷却ブロック150aは、熱伝導性の良い金属等の構造材料本例ではアルミニウムブロックからNC旋盤により図示の断面の形状に削りだして本体部を製作し、その所定箇所には複数のボルト111a、112aの貫通孔を所定ピッチで穿設し、更にその外縁部の所定箇所には磁界発生手段の永久磁石130aの収納部131aの所定深さの穴を底辺側から所定ピッチで穿設して、継ぎ目の無い一体構造としてある。これにより槽内とは完全に遮断され、全く真空漏れが無く、冷却ブロック150aに設けた冷却管状部153a、154aを介して冷却水が冷却ブロック150aの冷却溝151a内を還流するため収納部131aに装着した永久磁石130aは熱伝導による冷却のみで充分冷却できる。収納部131aの先端部の槽内側には、前述の通りここに到る電子を反射し対向空間に戻して対向空間内に捕捉する電子反射手段170aが、ターゲット110aの周辺に沿って全周に設けられている。なお、この電子反射手段170aは、形成する膜組成を厳密に規制する必要がある場合にはターゲット110aと同一材質とする構成がスパッタされても膜組成に影響を与えない点から好ましい。しかし、電子反射手段170aを介して形成される磁力線分布の性質から対向ターゲット式スパッタ方法では電子反射手段170aのスパッタは殆ど生じないため、電子反射手段170aの構成材は特に限定されない。なお、電子反射手段170aは、ここに飛来する電子を反射する電位であればよく、本例ではターゲット110aと同電位になるようにしている。

【0015】以上のターゲット部を図1において従来のターゲット部に代えて用いることにより、対向空間の側面は解放されているが本発明に適用できる電子反射手段と平行磁界を備えた対向ターゲット式スパッタ装置が得られるが、後述の実施例の対向ターゲット式スパッタ装置は本ターゲット部を用いて図3に示す箱形スパッタ部60を構成している。すなわち、箱形スパッタ部60は、立方体若しくは直方体形状の支持枠体61の側面の開口部62となる側面61fを除いた側面61a～61eは以下のように密閉して箱形構成としている。開口部62の図で左右の側面61a、61bは、前述の図2のターゲット部100aとこれの永久磁石130aの磁極配置を逆にしたターゲット部100bとを取締して密閉し、対向ターゲット部を構成するようしている。開口部62の上下の両側面61c、61dは板状体からなる遮蔽ユニット100c、100dで密閉し、図で奥側の側面61eは、図4に示す磁界発生手段、電子反射手段を備えないターゲット部100eで密閉し、側面61fのみが開口した箱形構成としている。そして、図示省略したが、こ

の奥側のターゲット100eの周りの側面61eにスパッタガスの導入口を適当な間隔で設け、内部空間に直接スパッタガスを供給するようしている。なお、ターゲット部100eは、図4から明らかのように、図2において、磁界発生手段の永久磁石130a、その収納部131a、電子反射手段170aを無くした構成で、その他は同じ構成であり、記号も同じものを用いてあり、詳細説明は省略する(但し、ターゲット部の取着位置を示す添字がaからeに変更されている)。

【0016】以上の構成の図3の箱形スパッタ部60でのスパッタプラズマを生成・拘束する磁場形成は、前記の特開平10-8246号公報に開示したものと基本的に同じであり、以下のようなになる。磁界発生手段を備えた対向ターゲット部100a、100bのターゲット面には平行磁界によりマグネットロンモードすなわちマグネットロンスパッタと同様の直交電磁場がターゲット外縁部全周の表面近傍に形成され、かつ対向するターゲット間の空間には対向方向の垂直磁界による対向モードの電磁場がターゲット全域に形成される結果、高密度プラズマがターゲット110a、110bの全面に亘って形成される。また、磁界発生手段のないターゲットのみのターゲット部100eのターゲット面にはターゲット部100a、100bが形成する対向方向の磁界による磁力線分布が表面に隣接して存在するので、ターゲット部100eのターゲット面近傍空間にはミラー式マグネットロンモードの電磁場が形成される結果、高密度スパッタプラズマがそのターゲット表面に形成される。なお、遮蔽ユニット100c、100dは、支持枠体61に取着され、アノード具体的には真空槽に電気接続されているので、上述のスパッタ作用には実質的に関与せず、スパッタ粒子の単なる遮蔽板として作用する。

【0017】以上の構成の箱形スパッタ部60を真空槽の側壁に開口部62が真空槽内に開口するように取着すると共に、基板を所定間隔で開口部62に対面して保持できるように基板保持手段を真空槽内に配置した。なお、排気口は基板保持手段の背後の真空槽の側壁に設けた。そして、これにスパッタ電源を図1と同様に接地した真空槽をアノードとし、ターゲット部100a、100b、100eをカソードとなるように接続した。なお、前述の交直電力を用いる場合には、図1において破線で囲んで示す電源ユニット12を直流のスパッタ電源50に代えて電源端子16に接続する。すなわちこの場合は、直流電源(50)はローパスフィルタ13を介して電源端子16に接続されるようになると共に、高周波電源14はマッチング回路15を介して電源端子16に接続されるようにして、直流+高周波の交直電力を印加出来るようにしている。

【0018】以上の構成により、この装置は、以下のように膜形成する。すなわち、排気系により排気口を通して真空槽内を排気した後、ガス導入手段により奥側のターゲット部100eの周りの導入口からアルゴン等のスパッタガスを導入し、スパッタ電源により真空槽をアノード

に、ターゲット110a、110b、110eをカソードにしてスパッタ電力を供給することにより、磁界発生手段の永久磁石130a、130bからの磁界の拘束によりスパッタ部60の内部空間にスパッタプラズマが形成され、ターゲット110a、110b、110eがスパッタされる。そして、スパッタされた粒子は開口部62を介して基板の背後から排気される高真空中の真空槽に移送され、開口部62に対面した基板上にその組成に対応した組成の膜が形成される。この装置は、ターゲット110aと同電位の電子反射手段170aを設けた構成により、この部分に飛来する電子は反射されて対向空間120に戻り、対向空間内に捕捉されるので高密度プラズマが形成される。更に電子反射手段170aを磁極端部としてこれからターゲット110aの周縁部の表面に至る平行磁界が形成され、該周縁部にはマグネットロン式スパッタ法と同様のマグネットロンモードのスパッタ領域が形成される。これらにより高速でターゲット使用効率の良い対向ターゲット式スパッタ装置が実現される。そして、電子反射手段と平行磁界によるプラズマの高密度化により放電電圧の低下も可能となり、さらに基板へ飛来する電子等の粒子も少くなり、良好な電極形成が可能となったと考えられる。

【0019】更に、対向空間の側面が開口部を除いて遮蔽されているので、基板への堆積効率が向上する。空間内部で一旦閉じ込められるためか、粒子の速度、方向性の均一性が向上する。さらに、真空槽が基板保持手段を収納するのみでよく、非常に小さくできるので、全体がコンパクトになると共に、真空排気時間が大幅に短縮する。このように、この装置は、従来の側面開放型の対向ターゲット式スパッタ装置では得られない優れた効果が得られるものである。なお、本発明の実施例では、高速成膜ができ、ターゲット使用効率もよい等生産性、生産コスト等の面から箱型スパッタ部の装置を用いたが、上記作用より明らかのように前述の対向空間の側面開放のものでも適用できる。すなわち、本発明で用いる対向ターゲット式スパッタ装置は、垂直磁界に加えて電子反射手段と平行磁界を備えたものであれば、その態様は制限されない。

【0020】次に、本発明の実施例に用いる有機薄膜素子の代表的例である、有機EL素子を説明する。本発明が適用できる有機EL素子は、電子注入層等の機能性有機層の上に電極や無機保護膜等の薄膜層を積層した積層構成を有する有機EL素子であり、その他の構成は制限されない。かかる有機EL素子を以下例示するが、本発明はこれらに限定されない。図5は後述の実施例1とその比較例に用いた有機EL素子の代表例の積層構成を示す側面断面図である。この有機EL素子は、ガラス基板等からなる透明基板1の上に、透明導電層からなる陽電極2、正孔輸送性の有機層からなる正孔輸送層3、電子輸送性と発光性を兼備した有機層からなる発光層4及び導電層からなる陰電極5を順次積層した構成で、この背面

の陰電極5を本発明方法で形成するのが後述の実施例1である。ところで、本発明が適用できる有機EL素子は、有機層の上に電極を形成する構成であればその他の構成は特に制限されない。従って、上記の例の他、広く公知の構成に適用できる。具体的には、透明基板/陽電極/バイポーラ性発光層/陰電極、透明基板/陽電極/ホール輸送性発光層/電子輸送層/陰電極、透明基板/陽電極/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/陰電極、透明基板/陽電極/ホール輸送性発光層/キャリアプロック層/電子輸送性発光層/陰電極等の有機EL素子が挙げられる。この他、本発明者らが先に特開平10-270171号公報で提案した陰電極と発光層、電子輸送性層等の有機層の界面に電子供与性ドーパントとして機能する金属でドーピングした有機化合物層からなる金属ドーピング有機層を用いる構成も挙げられる。なお、この有機化合物には、後述の発光層、電子輸送層に用いる有機化合物が、金属には有機化合物を還元することできるLi等のアルカリ金属、Mg等のアルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属が用いられる。

【0021】上記の各層の構成は、前記の特開平8-250284号公報、特開平10-255987号公報、特開平10-270171号公報等にも記載されており、すでに多くのものが知られている。そして、それらが適用できる。すなわち、透明基板1としては、可視光をできるだけ透過するものが好ましく、具体的には上述のガラスの他、透明プラスチック、石英等が挙げられる。陽電極側から光を取り出す構成では、陽電極2としては、一般的には仕事関数の大きい金属、合金、導電性酸化物等からなる透明膜が用いられる。例えば、Au、Pt等の金属薄膜、インジウム・錫酸化物(ITO)、SnO₂、ZnO等の金属酸化物薄膜等が挙げられる。これらの陽電極2は、真空蒸着法やスパッタ法で積層される。この場合陽電極2は発光層からの光ができるだけ透過するものが好ましい。そのシート抵抗は100Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常は10nm~1μmの範囲である。陰電極5は、一般的には仕事関数の小さい金属、合金、金属酸化物等が用いられることが多い。具体的にはLi等のアルカリ金属、Mg、Ca等のアルカリ土類金属、Eu等の希土類金属等からなる金属単体、もしくは、これらの金属とAl、Ag、In等との合金等が挙げられる。また上記に記載のように、特開平10-270171号公報に開示の陰電極と発光層等の有機層の界面に金属ドーピング有機層を用いる構成では、陰電極は導電性材料であれば、その仕事関数等の性質は別段、制限とはならない。本発明では陰電極は本発明方法で形成する。そのシート抵抗、膜厚は、陽電極と同様の範囲である。

【0022】なお、陽電極に換えて、又は陽電極と共に陰電極に透明導電膜を用いて陰電極を透明として陰電極側の面から、または両面から光を取り出す構成もある。

中でも両電極に透明導電膜を用いて全体を透明とした透明有機EL素子は、フルカラー用の素子として、また両面表示ができる点から注目され、その実用化が期待され、安定した生産性の良い製造方法が望まれている。発光層4の具体例としては、実施例に用いたトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体の他、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体(A1q3)、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体(BeBq)、ポリパラフェニレンビニレンやポリアリキルチオフェンのようなπ共役高分子等が挙げられる。正孔輸送層3の具体例としては、実施例に用いたαNPDの他、ポリ(メチルフェニルシラン)などのポリシラン類、ポリビニルカルバゾール、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)等が挙げられる。電子輸送層の具体例としては、上記のA1q3、2-(4'-ターシャリブチルフェニル)-5-(フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等が挙げられる。これらの材料はすでに公知の材料であり、本発明は例示の材料に限定されるものではない。以下に、本発明の実施例を基準例、比較例と共に説明する。

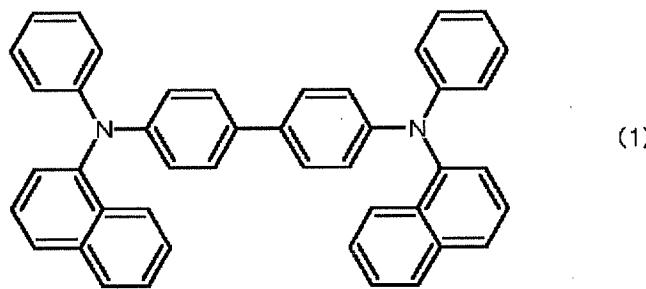
【0023】

【実施例】基準例、実施例1、比較例1、2において同じ積層構成の有機EL素子をその陰電極の形成方法を替えて製造してその特性を比較した。また、実施例2は両面発光の透明有機EL素子の本発明方法による製造例である。これらの製造に用いた装置は以下の通りである。有機化合物および金属の真空蒸着(抵抗加熱)には、真空機工社製VPC-400真空蒸着機を、従来の対向ターゲット式スパッタ装置には、大阪真空機器(株)社製FTS R-2LSを、本発明による対向ターゲット式スパッタ装置には、前述の箱型スパッタ部の対向ターゲット式スパッタ装置を使用した。層厚の測定はTencor社製P10触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、KEITHLEY社 SOURC E METER 2400、TOPCON BM-8輝度計を使用した。なお、輝度および電流値は、陽極と陰極の間に直流電圧を基準例、実施例1、比較例1、2では1V/2秒、実施例2では0.2V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の値を測定した。

【0024】[基準例]評価の基準となる基準例として図5の積層構成の有機EL素子のサンプルを以下のようにして製造した。基板に市販の陽電極2となるシート抵抗20Ω/□のITO(インジウム-スズ酸化物)がコートされているガラス基板1(三容真空社製スパッタ蒸着品)を用い、このITOの陽電極2上に、前記の真空蒸着機により、以下のように正孔輸送層3、発光層4、陰電極5を順次積層して基準サンプルを製造した。正孔輸送層3は、正孔輸送性を有する下記式(1)：

【0025】

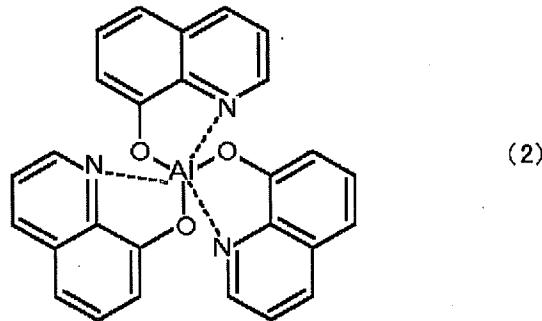
【化1】



で表される α -NPDを 1.33×10^{-4} Pa下で、 2 \AA/s の蒸着速度で 500 \AA の厚さに形成した。次の発光層4は、緑色発光を有する下記式(2)：

【0026】

【化2】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体層(以下「Alq」という)を前記の正孔輸送層3と同じ条件で 700 \AA の厚さに真空蒸着して形成した。

【0027】最後の陰電極5は、A1を蒸着速度 10 \AA/s で 1000 \AA の厚さに真空蒸着して形成した。なお、本基準サンプルにおいて、発光領域は縦 0.5 cm 、横 0.5 cm の正方形形状とした。得られた基準サンプルにおいて、陽電極2と陰電極5との間に、直流電圧を印加し、発光層4からの緑色発光の輝度と電流密度を測定した。測定結果を図6、図7に示した。図中の□のプロットが、基準サンプルの測定結果で、それぞれ輝度-電圧特性、電流密度-電圧特性を示す。図示の通り、本基準サンプルでは 100 cd/m^2 の輝度は 1.5 V で、 1000 cd/m^2 の輝度は 1.8 V で得られ、 2.0 V において最高 2900 cd/m^2 の輝度を示し、このときの電流密度は 130 mA/cm^2 であった。

【0028】【実施例1】実施例1として、陰電極5を下記の対向ターゲット式スパッタ装置で形成する以外は、基準サンプルと全く同じ構成のサンプルを同じようにして製造して実施例1のサンプルを得た。陰電極5は前述の箱型スパッタ部の対向ターゲット式スパッタ装置を使用して、A1を 1000 \AA の厚さに成膜して形成した。成膜時のスパッタ条件は、圧力が 0.21 Pa 、投入電力が 500 W 、放電電圧が 280 V であった。また、この時の成膜速度は 6.7 \AA/s であった。得られた実施例1のサンプルの測定結果を図6、図7に示した。図の○のプロットが実施例1のサンプルの測定結果で、それぞ

れ輝度-電圧特性、電流密度-電圧特性を示す。図示の通り、本サンプルでは 100 cd/m^2 の輝度は 1.4 V で、 1000 cd/m^2 の輝度は 1.7 V で得られ、 2.0 V において最高 4980 cd/m^2 の輝度を示し、このときの電流密度は 300 mA/cm^2 であった。本発明により真空蒸着で陰電極5を形成した基準サンプルと同等以上の輝度特性が得られることが判る。最高輝度は 1.7 倍となっている。

【0029】【比較例1】比較例1として、陰電極5を下記の対向ターゲット式スパッタ装置で形成する以外は、基準サンプルと全く同じ構成のサンプルを同じようにして製造して比較例1のサンプルを得た。陰電極5は前述の図1の対向ターゲットスパッタ装置と構成が基本的に同じの大坂真空機器(株)社製FTS R-2LSを使用して、A1を 1000 \AA の厚さに成膜して形成した。成膜時のスパッタ条件は、圧力が 0.5 Pa 、投入電力が 1 kW 、放電電圧が 3.64 V であった。また、この時の成膜速度は 2.8 \AA/s であった。得られた比較例1のサンプルの測定結果を図6、図7に示した。図の●のプロットが本サンプルの測定結果で、それぞれ輝度-電圧特性、電流密度-電圧特性を示す。図示の通り、本サンプルでは 100 cd/m^2 の輝度は 2.2 V で、 1000 cd/m^2 の輝度は 2.5 V で得られ、 2.6 V において最高 3000 cd/m^2 の輝度を示し、このときの電流密度は 190 mA/cm^2 であった。基準例と比較すると、本サンプルでは基準例と同じ輝度を得るのにより高い印加電圧が必要なことが判る。

【0030】【比較例2】比較例2として、有機層への影響を少なくする目的で陰電極5を比較例1より成膜速度を下げて比較例1と同様に形成する以外は、基準サンプルと全く同じ構成のサンプルを同じようにして製造して比較例2のサンプルを得た。陰電極5は比較例1と同様前述の大坂真空機器(株)社製FTS R-2LSを使用して、A1を 1000 \AA の厚さに成膜して形成した。成膜時のスパッタ条件は、圧力が 0.5 Pa 、投入電力が 0.2 kW 、放電電圧が 3.44 V であった。この時の成膜速度は 0.56 \AA/s であった。得られた比較例2のサンプルの測定結果を図6、図7に示した。図の黒三角のプロットが本サンプルの測定結果で、それぞれ輝度-電圧特性、電流密度-電圧特性を示す。図示の通り、本サンプルでは 100 cd/m^2 の輝度は 2.2 V で得られ、 2.6 V において最高 1100 cd/m^2 の輝度を示し、このときの電流密度は 60 mA/cm^2 であった。基準例と比較すると、本サ

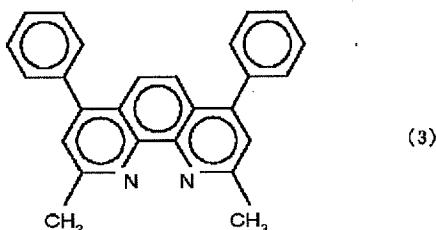
ンプルでは基準例と同じ輝度を得るのにより高い印加電圧が必要なことが判る。成膜速度を下げ、下層の発光層4への影響を抑えるようにして成膜したにも拘らず、最高輝度も低下した結果となった。

【0031】以上の基準例、実施例1、比較例1、2の結果から以下のことが明かとなった。比較例1より従来の対向ターゲット式スパッタ装置で形成した場合には、有機物と陰極界面で有機物が高エネルギー粒子によるダメージを受け、陰極からの電子注入を妨げていることがわかる。そして、比較例2において下層への影響を出来る限り少なくするように成膜速度を大幅に下げて膜形成しても改善は得られなかつた。これに対して、実施例1により本発明の電子反射手段と平行磁界を備えた対向ターゲット式スパッタ装置で形成した場合は基準例の真空蒸着法による場合とほぼ同等の素子特性が得られるのみならず、最高輝度や最高電流密度を比較すると、真空蒸着法による場合よりも高い値が得られ、陰極膜自身が強靭であることが示された。以上の点より、本発明により機能性有機層の機能を実質上損なうこと無くその上に膜質の優れた薄膜層を形成できること、従つて、本発明が機能性有機層上に薄膜層を形成する場合に広く適用できることが判る。

【0032】【実施例2】図8に示す積層構成の透明素子を以下のように製造した。透明基板1から発光層4までは、発光層4の膜厚を除いて、基準サンプルと全く同じ構成で同じようにして形成した。なお、発光層4の膜厚は400Åとした。次いで、発光層4の上に、特開平10-270171号公報に開示の陰電極と有機層の界面に電子供与性ドーパントとして機能する金属でドーピングした有機化合物からなる金属ドーピング有機層6を以下のように形成した。すなわち、電子輸送性を有する下記式(3)：

【0033】

【化3】



で表されるバソクプロイン(Bathocuproine)とCs(セシウム)金属を 1.33×10^{-4} Pa下で、モル(mol)比率が1:1となるように2Å/秒の蒸着速度で300Åの厚さに前述の真空蒸着機を用いて共蒸着の手法により形成した。Cs(セシウム)金属の蒸発は市販のサエスゲッターズ(saes getters)社のアルカリメタルディスペンサーを用いた。

【0034】さらに該金属ドーピング有機層6の上に、陰電極5としてITOからなる透明導電膜を以下のように

形成し、基板1から陰電極5まですべて透明な透明有機EL素子を作成した。陰電極5は前述の箱形スパッタ部の対向ターゲット式スパッタ装置を使用して、ITOを1000Åの厚さに成膜して形成した。なお、本例では、対向ターゲット式スパッタ装置のスパッタ電源には図1に示す電源ユニット12を用い、直流電力に高周波電力を重畠した交流電力を供給するようにした。ターゲットにはITOを用いた。成膜時のスパッタ条件は、スパッタガスとして酸素を2体積%含むアルゴンを用い、プロセス時の圧力が0.05Pa、投入電力は直流電力が250Wで高周波(RF)電力が150Wの交流電力とした。この時の放電電圧は133Vであった。また、この時の成膜速度は4.0Å/秒であった。得られたサンプルの発光スペクトル分布と輝度の測定結果を図9、図10に示した。本実施例による透明有機EL素子は、透明基板1側からと、透明な陰電極5側からの両面から、緑色発光が観測された。両発光スペクトルは干渉効果によって若干相違が有り、図9に観測された各面の発光スペクトル分布を示した。図において実線が陰電極5側からで、点線が透明基板1側からである。

【0035】また、図10に本サンプルの測定された輝度-電圧特性を示す。図において○のプロットが透明基板1側から測定した特性、●のプロットが陰電極5側からの特性である。発光開始電圧はどちら側から観察した時にも、2.4Vであり、100cd/m²を超える輝度は、透明基板1側から観測したときには5.4V(102cd/m²)で得られ、陰電極5側から観測したときには6.2V(103cd/m²)で得られた。また、1000cd/m²を超える輝度は、透明基板1側から観測したときには9.8V(1006cd/m²)で得られ、陰電極5側から観測したときには、9.6V(1074cd/m²)で得られた。この結果から、本発明方法によって、前記の金属ドーピング有機層6の上に透明ITOからなる陰電極5を形成したとき、発光層4の発光材料であるAlqのバンドギャップ(~2.2eV)に相当する電圧と略同一の電圧である、2.4Vで発光開始していることから、有機層と陰電極界面には特性劣化層は形成されておらず、良好な電荷注入特性が得られることが分かった。また、陰電極5の形成速度も実用可能なレベルであることが確認された。

【0036】

【発明の効果】本発明では電子反射手段と平行磁界を備え、低いガス圧、放電電圧で成膜できる対向ターゲット式スパッタ装置により有機層上に薄膜層を形成するので、下層の有機層に実用上支障となる損傷を与えることなく薄膜層が成膜できる。更に有機EL素子ではスパッタ膜の特性が発揮されて最高輝度も高くなつており、薄膜層の膜質の向上も期待できる。また、スパッタ部を箱型にする構成により、真空蒸着と同程度の成膜速度で成膜でき、生産性も良い製造方法が得られる。以上、本発

明は、有機EL素子等の有機薄膜素子の実用化、さらには工業生産での生産性の向上に大きな寄与をなすものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、従来の対向ターゲット式スパッタ装置の構成を示す説明図である。

【図2】図2は、本発明に用いる対向ターゲット式スパッタ装置の対向ターゲット部の構成を示す側断面図である。

【図3】図3は、本発明に用いる対向ターゲット式スパッタ装置の箱型スパッタ部の斜視図である。

【図4】図4は、図3の箱型スパッタ部の奥側の側面に取り付けるターゲット部の側断面図である。

【図5】図5は、本発明の基準例、実施例1、比較例1、2の有機EL素子の積層構成の説明図である。

【図6】図6は、本発明の実施例1、基準例、比較例1、2の各サンプルの輝度-電圧特性の測定結果を示すグラフである。

【図7】図7は、本発明の実施例1、基準例、比較例1、2の各サンプルの電流密度-電圧特性の測定結果を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例2の有機EL素子の積層構成の説明図である。

【図9】図9は、実施例2のサンプルの各面からの発光

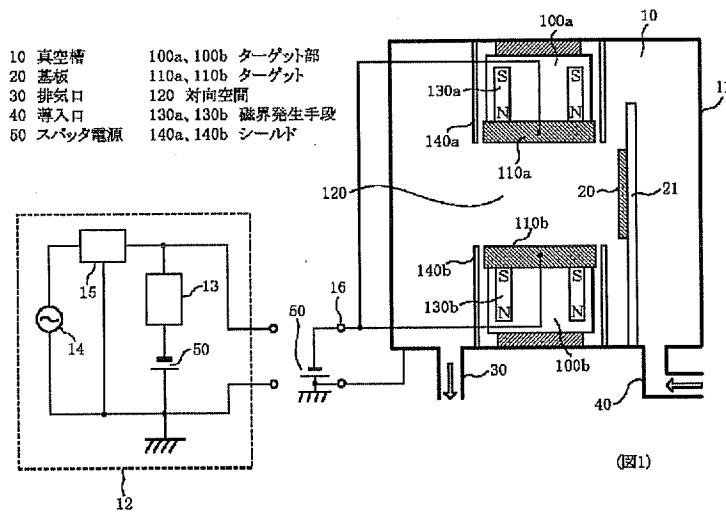
スペクトル分布の測定結果を示すグラフである。

【図10】図10は、実施例2のサンプルの輝度-電圧特性の測定結果を示すグラフである。

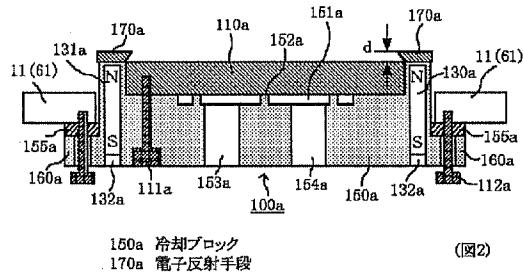
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 陰電極
- 6 金属ドーピング有機層
- 10 真空槽
- 20 基板
- 30 排気口
- 40 導入口
- 50 スパッタ電源
- 60 箱形スパッタ部
- 100a, 100b ターゲット部
- 110a, 110b ターゲット
- 120 対向空間
- 130a, 130b 磁界発生手段
- 140a, 140b シールド
- 150a 冷却ブロック
- 170a 電子反射手段

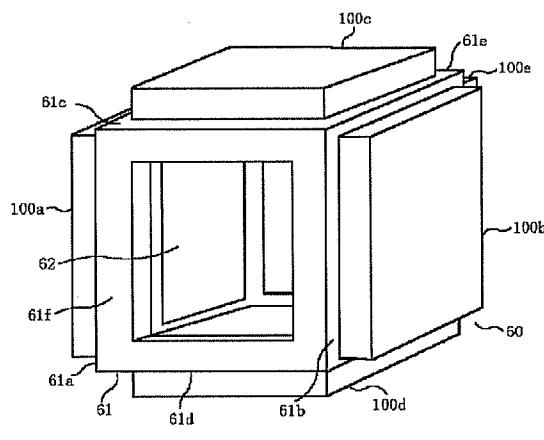
【図1】



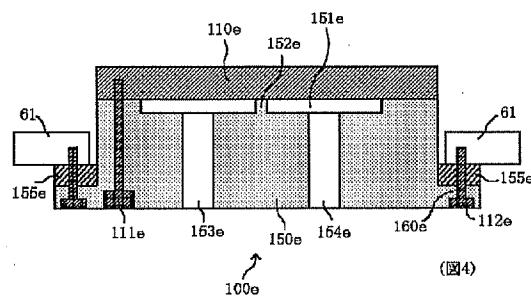
【図2】



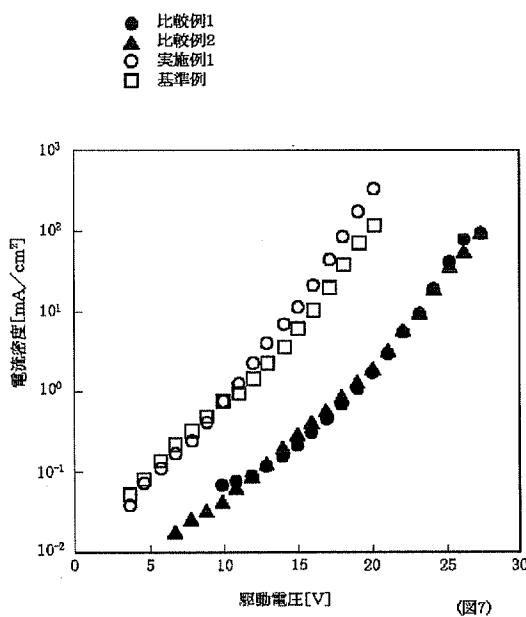
【図3】



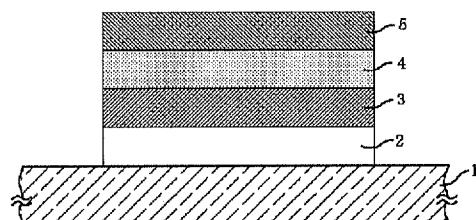
【図4】



【図7】

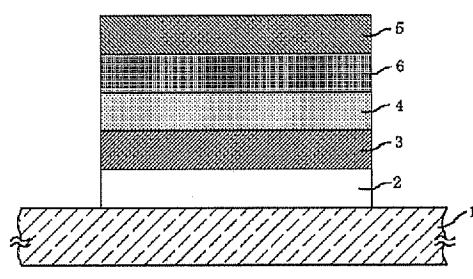


【図5】



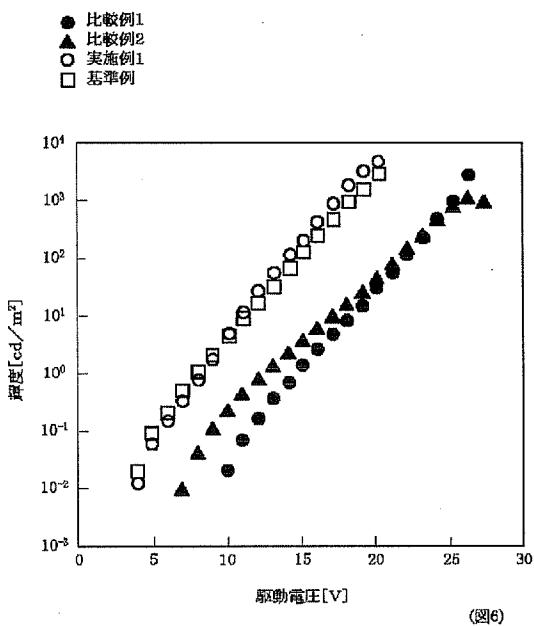
- 1 透明基板
2 障電極
3 正孔輸送層
4 発光層
5 障電極
- (図5)

【図8】

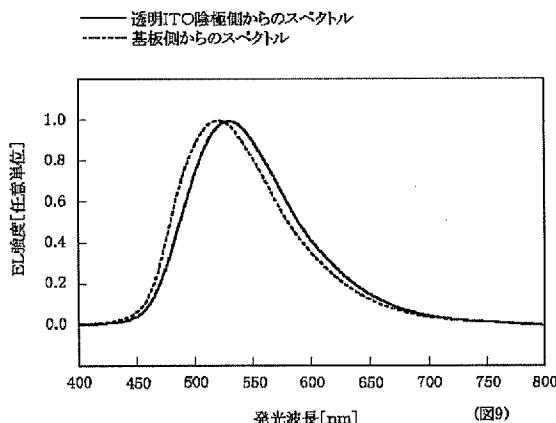


- 1 透明基板
2 陽電極
3 正孔輸送層
4 発光層
5 障電極
6 金属ドーピング有機層
- (図8)

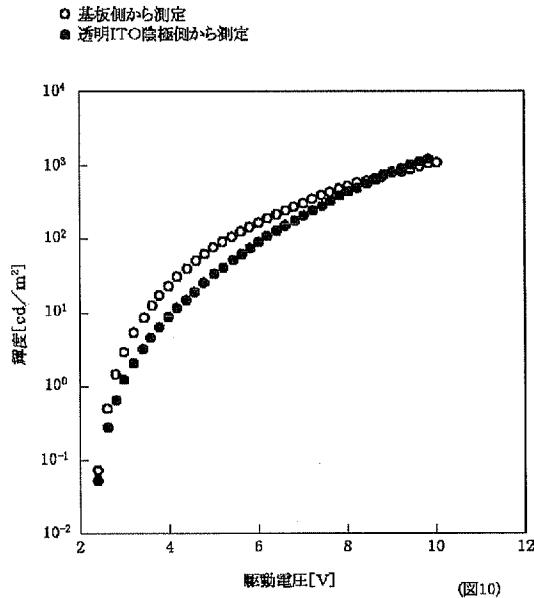
【図6】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72) 発明者 城戸 淳二
奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 横井 啓
神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社ア
イヌ内

(72)発明者 門倉 貞夫
東京都八王子市宇津木町940番地の165

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB18 CA01
CB01 DA01 DB03 EB00 FA01
4K029 AA09 AA11 BA03 BA50 BC03
BC09 CA05 DC29 JA00